

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 86402361.9

51 Int. Cl.⁴: **C 07 C 67/313**
C 07 C 69/716

22 Date de dépôt: 22.10.86

30 Priorité: 23.10.85 FR 8515740

43 Date de publication de la demande:
10.06.87 Bulletin 87/24

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST Société anonyme dite:**
3, avenue du Général de Gaulle
F-92800 Puteaux(FR)

72 Inventeur: **Plagne, Jean-Louis**
26 Avenue du Bordelet
F-30200 Bagnole-Sur-Ceze(FR)

72 Inventeur: **Che, Michel**
21 Avenue Franklin Roosevelt
F-92330 Sceaux(FR)

72 Inventeur: **Delafosse, Denise**
7 rue Maurice Couderchet
F-94120 Fontenay-Sous-Bois(FR)

74 Mandataire: **Santarelli, Marc**
Cabinet Rinuy et Santarelli 14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris(FR)

54 **Procédé de fabrication de glyoxylate d'alkyle.**

57 L'invention concerne un procédé de préparation d'un glyoxylate d'alkyle par déshydrogénation oxydante catalytique en phase gazeuse du glycolate d'alkyle correspondant, caractérisé en ce qu'il est réalisé sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V déposé sur un oxyde de titane IV.

"Procédé de fabrication de glyoxylate d'alkyle"

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un glyoxylate d'alkyle par déshydrogénation catalytique oxydante en phase gazeuse du glycolate d'alkyle correspondant.

Les glyoxylates d'alkyle sont des matières premières précieuses pour accéder notamment à l'allantoïne ou à des homopolymères (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 144 226).

La déshydrogénation catalytique oxydante en phase gazeuse d'un glycolate d'alkyle en glyoxylate correspondant est connue par les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 1 614 195 ; 4 340 748 et les demandes de brevets européens N° 0 130 533 ; 0 149 439 et 0 149 456 mettant en oeuvre différents catalyseurs.

C'est ainsi que selon les enseignements de l'état de la technique, cette déshydrogénation oxydante catalytique est réalisée soit à 200-250°C sur du vanadate d'argent ou sur du vanadate de cuivre (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 1 614 195), soit à une température comprise entre 100 et 600°C, de préférence entre 200 et 400°C sur un catalyseur contenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par l'argent, le cuivre, le molybdène et le vanadium et activé par au moins un élément choisi dans le groupe constitué par l'antimoine, le bismuth, l'étain, les métaux alcalins ou alcalino-terreux (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 340 748), soit à 400°C sur un catalyseur contenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par l'argent, le vanadium, le molybdène, le cuivre, l'or, l'étain, l'antimoine, le bismuth et le phosphore (demande de brevet européen N° 0 130 533), soit à une température comprise entre 325°C et 685°C sur de l'argent (demande de brevet européen N° 0 149 439), soit enfin dans un réacteur spécial (demande de brevet européen N° 0 149 456).

Or la Demanderesse a mis au point un procédé de préparation d'un glyoxylate d'alkyle par déshydrogénation catalytique oxydante en phase gazeuse du glycolate d'alkyle correspondant caractérisé par le fait qu'il est réalisé sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V déposé sur un oxyde de titane IV.

L'oxyde de titane IV peut être de la forme rutile, anatase ou un mélange en proportions variables de ces deux formes allotropiques, mais avantageusement l'oxyde de titane IV utilisé est principalement de la forme anatase. Son aire spécifique peut varier dans de grandes proportions, de quelques mètres carrés à une centaine de mètres carrés par gramme. Les caractéristiques des oxydes de titane IV utilisés dans le procédé selon l'invention sont mentionnées dans le tableau I ci-après dans lequel l'aire spécifique, désignée AS, est donnée en mètres carrés par gramme et les taux de phase anatase et rutile en grammes pour cent grammes.

L'oxyde de titane IV, référence P 25, est commercialisé par la Société DEGUSSA A.G., Postfach 110533, 6000 Frankfurt am Main 11, République Fédérale d'Allemagne, l'oxyde de titane IV, anatase, par la Société TIOXYDE S.A., Boîte Postale 89, 62102 Calais, France, et l'oxyde de titane IV, référence Chalumeau, a été préparé selon la méthode décrite par M. Formenti et al., J. Colloid Interface SCI., 1972, 39, 79.

Tableau I

30	REFERENCES ET ORIGINES	AS	TAUX DE PHASE	
			ANATASE	RUTILE
	T1 P 25	50	68	32
	T2 ANATASE	10	> 95	< 5
35	T3 RUTILE OBTENU PAR CALCINATION DU P25 PENDANT 15 HEURES à 900°C SOUS AIR	8	0	100
	T4 CHALUMEAU	91	60	40

Les taux pondéraux d'oxyde de vanadium V déposé sur oxyde de titane IV peuvent varier dans de grandes proportions, de 0,1 à 90 %, mais avantageusement ces taux sont choisis de manière à obtenir un recouvrement unimoléculaire d'oxyde de vanadium V sur l'oxyde de titane IV, ce qui correspond de 1 à 1,8 mg d'oxyde de vanadium V par mètre carré d'aire spécifique de l'oxyde de titane IV choisi.

Les dépôts d'oxyde de vanadium V sur le support oxyde de titane IV sont réalisés par diverses méthodes connues en soi telles que l'imprégnation classique, P1, la préparation au chalumeau, P2, la double imprégnation en milieu éthanol, P3, l'attaque de l'oxyde de vanadium V supporté en milieu ammoniacal, P4, ou le greffage par de l'oxytrichlorure de vanadium, P5.

L'imprégnation classique, P1, consiste à agiter pendant deux heures une suspension d'oxyde de titane IV dans une solution aqueuse de monovanadate d'ammonium et d'acide oxalique contenant la quantité de vanadium que l'on souhaite déposer puis à concentrer à sec cette suspension, à la sécher ensuite quinze heures à 100°C et cinq heures à 450°C.

La préparation au chalumeau, P2, consiste à brûler dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique des vapeurs de tétrachlorure de titane et de tétrachlorure de vanadium en proportions souhaitées.

L'attaque de l'oxyde de vanadium V en milieu ammoniacal, P3, est décrite par A. MIYAMOTO et al., J. Phys. Chem., 1981, 85, 2366. Par cette méthode, on a préparé les catalyseurs mentionnés dans le tableau II ci-après dans lequel on précise les conditions opératoires : poids de l'échantillon préparé par imprégnation classique avec un taux de 30 % en poids d'oxyde de vanadium, molarité et poids en grammes de la solution aqueuse ammoniacale d'attaque et le taux pondéral d'oxyde de vanadium V résiduaire désigné T X V.

Tableau II

	CONDITIONS OPERATOIRES				T x V
	REFERENCES	POIDS DU PRECURSEUR	SOLUTION D'ATTAQUE		
			MOLARITE	POIDS	
5	-----	-----	-----	-----	-----
	MA 1	2	0,3	300	2,9
	MA 2	2	0,1	100	3,5
	MA 3	2	0,05	200	8,6
10	MA 4	2	0,01	100	18,2

La double imprégnation en milieu éthanol, P4, et la méthode par greffage de l'oxytrichlorure de vanadium, P5, sont décrites respectivement par A.J. VAN HENGSTUM et al., Appl. Catal., 1983, 5, 207 et G.C. BOND et al., Faraday Discuss, 1981, 72, 235.

Les caractéristiques des différents catalyseurs préparés selon les méthodes décrites précédemment sont mentionnées dans le tableau III ci-après dans lequel sont précisés le taux pondéral en oxyde de vanadium V, désigné T X V, l'aire spécifique du catalyseur en mètres carrés par gramme, désignée AS, le poids d'oxyde de vanadium V en milligrammes par mètres carrés, désigné PdV et le nombre de monocouches théoriques d'oxyde de vanadium V, désigné NMT.

30

35

Tableau III

	REFERENCE	METHODE	T x V	AIRE	PdV	N M T	
	DU	DE					
5	SUPPORT	PREPARATION		SPECIFIQUE			
	I1	T1	P1	2,2	47	0,47	0,35
	I2	T1	P1	3,1	46,5	0,67	0,45
10	I3	T1	P1	6,3	46	1,37	0,95
	I4	T1	P1	12,2	45	2,7	1,9
	I5	T1	P1	30	20	15	10,5
	IA	T2	P1	1,25	10	1,25	0,9
	IR	T3	P1	1,2	8	1,5	1,04
15	IC	T4	P1	13,8	85	1,62	1,1
	C1	-	P2	3,6	77	0,47	0,35
	C2	-	P2	10,7	41,5	2,58	1,8
	C3	-	P2	17,7	46	3,85	2,7
	C4	-	P2	80,8	40	20,2	14,4
20	MA1	T1	P4	2,9	49	0,59	0,4
	MA2	T1	P4	3,5	46	0,76	0,55
	MA3	T1	P4	8,6	45	1,91	1,3
	MA4	T1	P4	18,1	40	4,52	3,2
	MI	T1	P3	2,2	46	0,48	0,35
25	MG	T1	P5	5,9	44	1,34	0,95

30

35

Selon le procédé de l'invention, le glycolate d'alkyle engagé est un ester de l'acide glycolique avec un alcool de formule générale ROH dans laquelle R représente un radical alkyle aliphatique, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de
5 préférence de 1 à 4. Il est mis en oeuvre à l'état de vapeur, diluée ou non avec un gaz inerte tel que l'azote, un gaz rare.

On fait passer sur le catalyseur décrit précédemment, disposé à l'état de lit fluidisé ou non
10 dans un réacteur de configuration adéquate pour ce type de réaction, un mélange gazeux, généralement préchauffé à une température légèrement inférieure à la température réactionnelle, constitué d'oxygène et de vapeur du glycolate d'alkyle choisi soit seuls, soit, et cela est
15 préférable, accompagnés d'un gaz vecteur inerte dans les conditions de réactions choisies.

On peut utiliser comme source d'oxygène et de gaz vecteur, l'air.

Selon le procédé de l'invention, on engage
20 avantageusement par mole de glycolate d'alkyle :

- 1 à 100 moles, de préférence de 20 à 80 moles d'un gaz inerte,

- de 0,1 à 10 moles, de préférence de 1 à 5 moles d'oxygène ou la quantité correspondante d'un gaz
25 oxygéné tel que l'air.

Le catalyseur selon le procédé de l'invention est avantageusement mélangé avec une charge telle que la ponce, un siliciure de carbone, un charbon.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre
30 à une température supérieure ou égale à 150°C. Les temps de séjour sont compris avantageusement entre 0,1 et 10 secondes, de préférence entre 0,1 et 5 secondes.

Le procédé selon l'invention est habituellement effectué à la pression atmosphérique bien
35 qu'il soit possible d'opérer sous des pressions plus faibles ou plus élevées, de 0,01 à 100 bars.

On a constaté avec surprise que l'énergie d'activation apparente de l'oxydation déshydrogénante des glycolates d'alkyle est faible avec le système catalytique de l'invention. C'est ainsi que cette énergie est voisine de 75 KJ par mole pour le glycolate de méthyle ; cette faible valeur traduit bien l'aptitude du système catalytique à activer le glycolate de méthyle.

L'activité et la sélectivité des catalyseurs selon le procédé de l'invention appliqués à la déshydrogénation oxydante catalytique du glycolate de méthyle, en glyoxylate de méthyle, (désigné GxMe), sont données dans le tableau IV dans lequel on mentionne : la référence du catalyseur ; son taux pondéral en oxyde de vanadium V, (T X V) ; son aire spécifique en mètres carrés par gramme déterminée par la méthode B.E.T. décrite dans le brevet français N° 593 470 (désigné AS) ; le nombre de monocouches théoriques d'oxyde de vanadium V (désigné NMT) ; la vitesse intrinsèque de disparition du glycolate de méthyle en moles par seconde et par mètre carré multipliées par un milliard (désignée VI).

Les essais furent effectués à 150°C et la pression atmosphérique sur une masse de catalyseur de 50mg, avec un débit de 1 à 2 litres par heure d'un mélange gazeux constitué en pourcentages molaires de 94% d'hélium, 3,3 % d'oxygène et 2,7 % de glycolate de méthyle soit pour une mole de glycolate de méthyle, 1,22 mole d'oxygène et 35 moles d'hélium.

30

35

Tableau IV

	REF.	T x V	A S	N M T	V I	S I
5	I1	2,2	47	0,35	8,5	76
	I2	3,1	46,5	0,45	13,3	84
	I3	6,3	46	0,95	17,2	88
	I4	12,2	45	1,90	13,5	88
10	IA1	1,25	10	0,9	22	88
	IC	13,8	85	1,1	12,5	81
	C1	3,6	77	0,35	3,6	79
	C2	10,7	41,5	1,8	17,3	88
	C3	17,7	46	2,7	7,0	84
15	MA1	2,9	49	0,4	10,1	83
	MA2	3,5	46	0,55	18	87
	MA3	8,6	45	1,3	17,5	86
	MA4	18,1	40	3,2	11,3	85
	MI	2,2	46	0,35	12,7	83
20	MG	5,9	44	0,95	18,4	91

La sélectivité initiale, SI, exprime la sélectivité de la réaction pour un temps de contact nul, c'est-à-dire que cette valeur représente la pente à l'origine de la courbe du taux de transformation molaire en glyoxylate d'alkyle mis en oeuvre (TTP) en fonction du taux de transformation global molaire (TTG) du glycolate d'alkyle engagé :

$$30 \quad \text{TTG} = \frac{\text{Nombre de moles de réactif transformé}}{\text{Nombre de moles de réactif mis en oeuvre}} \times 100$$

$$\text{TTP} = \frac{\text{Nombre de moles de réactif transformé en produit P}}{\text{Nombre de moles de réactif mis en oeuvre}} \times 100$$

Sélectivité pour un produit P :

$$SP = \frac{TTP}{TTG} \times 100$$

Le tableau V mentionne les résultats acquis dans la déshydrogénation catalytique oxydante du glycolate de méthyle sous les conditions opératoires utilisées dans les essais donnés dans le tableau IV mais avec un débit de 0,2 litre par heure au lieu de 1 à 2 litres par heure et avec 200 mg de catalyseur.

Tableau V

	Référence du catalyseur					
		I3	C2	MG	MA3	I4
TTP						
GxMe		45,6	53,4	45	48,2	45,4
DIOXYDE DE CARBONE		14,1	11,1	13,1	7,3	8,2
METHANOL		1,5	0	3,1	0	1,0
FORMIATE DE METHYLE		2,6	2	5,4	1	1,5
TTG		96,6	98,5	96,9	91,5	76,8

25

Selon une variante du procédé selon l'invention, le catalyseur est dopé avec de l'oxyde d'argent. Les quantités d'oxyde d'argent déposées sur le catalyseur peuvent varier dans une grande proportion mais avantageusement le taux pondéral d'oxyde d'argent déposé est compris entre 0,1 et 5 %.

35

Le dopage s'effectue aisément en imprégnant le catalyseur avec une solution aqueuse contenant la quantité souhaitée d'un sel d'argent soluble dans l'eau tel que le nitrate d'argent suivi du séchage et de la calcination sous air durant cinq heures à 450°C de la suspension obtenue.

Le tableau VI montre l'influence d'ajouts d'oxyde d'argent sur les propriétés catalytiques du catalyseur de la présente invention dans la déshydrogénation oxydante du glycolate de méthyle réalisée à 150°C et à la pression atmosphérique sur 50 mg de catalyseur I3 d'une surface spécifique de 46 mètres carrés par gramme et présentant un taux pondéral en oxyde de vanadium V de 6,3 % et avec un débit de 1 à 2 litres par heure d'un mélange gazeux constitué, en proportions molaires, de 94 % d'hélium, 3,3 % d'oxygène et 2,7 % de glycolate de méthyle.

Tableau VI

REFERENCES	TAUX PONDERAL D'ARGENT	V I	S I
DA 1	0,3 %	20	86
DA 2	2,6 %	23	89

VI et SI conservent la signification donnée dans le tableau IV.

Pour un taux de transformation global de 83 %, on constate que le catalyseur DA2 permet d'obtenir en sortie de réacteur un mélange gazeux contenant 56 % de glyoxylate de méthyle, 13 % de dioxyde de carbone, 17 % de glycolate de méthyle, 4 % de formiate de méthyle et 2% d'oxalate de diméthyle.

Toutes les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse sur des colonnes de 2 mètres et d'un diamètre de 3 mm chargées avec soit un polymère styrène-divinylbenzène ("Chromosorb 101"), soit avec un polyéthylèneglycol 20000 déposé sur kieselguhr.

5 Les prises d'essais sont effectuées en sortie de réacteur sur une boucle d'injection de 0,3 ml. Les surfaces des pics sont mesurées par un intégrateur.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

10 Exemple 1

Dans un réacteur classique d'oxydation déshydrogénante catalytique de laboratoire, placé dans un four thermostaté à 150°C, on place 700 mg d'une poudre fine, de 0,1 à 0,5 mm de diamètre, constituée par
15 un mélange intime de 200 mg du catalyseur I3 et de 500 mg de siliciure de carbone.

On alimente ensuite en continu le réacteur, maintenu à 150°C, avec un mélange gazeux, préchauffé à 120°C, constitué en proportions molaires de 94 %
20 d'hélium, 3,3 % d'oxygène et 2,7 % de glycolate de méthyle et sous un débit de 0,5 litre par heure. Après trois heures de mise en régime, la réaction est stabilisée et on recueille en sortie de réacteur un mélange gazeux qui est immédiatement analysé
25 qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. On obtient ainsi un mélange gazeux contenant en pourcentages molaires par rapport à cent moles de glycolate de méthyle mis en oeuvre, 52,5 % de glyoxylate de méthyle, 18 % de glycolate de méthyle, 11%
30 de dioxyde de carbone, 5,5 % d'oxalate de diméthyle et 2,3 % de formiate de méthyle.

Exemple 2

On opère comme dans l'exemple 1 mais on augmente le débit gazeux à un litre par heure. On obtient ainsi en sortie du réacteur un mélange gazeux contenant en pourcentages molaires par rapport à cent moles de glycolate de méthyle mis en oeuvre, 50 % de glycolate de méthyle, 40 % de glyoxylate de méthyle, 5,5% de dioxyde de carbone et 1 % d'oxalate de diméthyle.

Exemple 3

10 Dans le réacteur décrit à l'exemple 1 et maintenu à 150°C, on place 50 mg du catalyseur DA2 à l'état de poudre fine, puis on l'alimente en continu avec un mélange gazeux préchauffé à 120°C et constitué en proportions molaires de 94 % d'hélium, 3,3 %
15 d'oxygène et 2,7 % de glycolate de méthyle avec un débit de 1,5 litre par heure. Après trois heures de mise en régime, la réaction se stabilise et on recueille en sortie de réacteur un mélange gazeux contenant en proportions molaires par rapport à cent moles de
20 glycolate de méthyle mis en oeuvre, 50 % de glycolate de méthyle, 39 % de glyoxylate de méthyle, 6 % de dioxyde de carbone et 1 % d'oxalate de diméthyle.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement
25 limitatif et que toute modification pourra y être apportée notamment au niveau des équivalences, sans toutefois sortir de son cadre.

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un glyoxylate d'alkyle par déshydrogénation oxydante catalytique en phase gazeuse du glycolate d'alkyle correspondant, caractérisé en ce qu'il est réalisé sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V déposé sur un oxyde de titane IV.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de titane utilisé est principalement de la forme anatase.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde de vanadium V est déposé sur l'oxyde de titane IV à l'état d'une couche unimoléculaire.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur à base d'oxyde de vanadium V déposé sur un oxyde de titane IV est dopé avec de l'oxyde d'argent.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre au départ du glycolate de méthyle.

25

30

35



EP 86 40 2361

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	EP-A-0 130 533 (HOECHST) * Page 3, lignes 6-19; pages 5-6, exemple 1 *	1	C 07 C 67/313 C 07 C 69/716
D, A	EP-A-0 149 456 (HOECHST) * Pages 6-8, exemple 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 07 C 67/00 C 07 C 69/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-01-1987	Examineur KINZINGER J.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			